

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-54772

⑬ Int.Cl.⁴

C 09 D 5/08
3/72

識別記号

庁内整理番号

6516-4J
6516-4J

⑭ 公開 昭和62年(1987)3月10日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 薄膜型超耐久性防食塗料組成物

⑯ 特 願 昭60-195154

⑰ 出 願 昭60(1985)9月4日

⑱ 発 明 者 黒 川 祐 吉 大阪府豊能郡豊能町東ときわ台4丁目5番4号

⑲ 発 明 者 青 木 央 芦屋市新王塚町3番7号

⑲ 発 明 者 松 尾 俊 一 川西市久代4丁目4番18号

⑳ 出 願 人 神東塗料株式会社 尼崎市南塚口町6丁目10番73号

明 細 書

1. 発明の名称

薄膜型超耐久性防食塗料組成物。

2. 特許請求の範囲

高分子エポキシポリオール樹脂、ポリイソシアネート樹脂、防錆顔料、リン酸及び、カップリング剤を含む薄膜型超耐久性防食塗料組成物。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は主として下塗々料に関するもので、詳細には鉄鋼板、亜鉛メッキ鋼板、黒皮鋼板、アルミニウム板、ステンレス板、シンチューウ板、等の素材に対し優れた付着性能と防錆性能を有し、かつ油性系、アルキド系、ウレタン系、エポキシ系、アクリル系、ビニル系、フッ素系等のあらゆる塗料が上塗り可能である薄膜型超耐久性防食塗料組成物に関するものである。

〔従来の技術〕

従来、各種金属素材に対するエッチング性

及び防錆性を有する塗料としては、ポリビニールブチラル樹脂とジクロクロメート(ETC型)とリン酸を主成分とするいわゆる、ウォッシュプライマー(エッチングプライマー)がある。

〔発明が解決しようとする問題点〕

しかしながら、従来のウォッシュプライマーは特に亜鉛メッキ鋼板に対する付着力が充分でなく、しばしば剥離事故を起こしている。また上塗り塗料にも限定され、特にエポキシ樹脂塗料を上塗りすると、その溶剤、硬化剤(アミン)等の影響を受けウォッシュプライマーの塗膜が侵され本来の性能を発揮し得ないという欠点があった。さらに防錆性能においても、一次防錆塗料(ショットプライマー)としての価値しかない。

従って重防食塗装(塗料)が発達しつつある昨今においてウォッシュプライマーは上記からも明らかなように充分な性能を発揮できていないものが実情である。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明は上記、従来の問題点を解決しようとするものであって、鉄、亜鉛メッキ鋼板、黒皮鋼板、ステンレス鋼板、アルミニウム板、シンチニウム板等のあらゆる素材に対し塗装でき、従来のウォッシュプライマーでは不十分であった被塗物への適用を可能にし且つ、ウォッシュプライマーより優れた防錆性能と各種金属素材に対しエッチング効果のある良好な付着性を有すると共に、あらゆる上塗り塗料が塗装可能である防錆塗料を提供しようとするものであり、本発明者は特にポリウレタン樹脂塗料の有する塗膜の可とう性、付着力、耐久性に着目し鋭意研究を重ねた結果、高分子エポキシポリオール樹脂、ポリイソシアネート樹脂、リン酸、及びカップリング剤を含有せしめた防錆塗料が前記従来のウォッシュプライマーの欠点を解消できることを見だし、本発明を完成した。

すなわち本発明は高分子エポキシポリオール樹脂、ポリイソシアネート樹脂、防錆顔料、リン酸及び、カップリング剤を含む薄膜型

シアネート) TDI (トルエンジイソシアネート) XDI (キシレンジイソシアネート) などが使用できる。また、その使用量は高分子エポキシポリオール樹脂のOH価に対応する量を使用することが一般的であるがNC/OHは1.2以下特に0.5~0.8が好ましいこれは残存OH基による付着力の向上をはかるためである。

本発明の防錆顔料は防錆力を付与するためのものであり、クロム酸塩系、リン酸塩系、モリブデン酸塩系、リンモリブデン酸塩系、縮合リン酸塩系の1種または2種以上の併用が可能である。

使用量としてはこれらの1種または2種以上の併用の合計が0.5~20重量%となるのが好ましい。

0.5重量%未満では防錆性能が充分発揮できない、また20重量%を超えると性能アップの効果が充分に発揮できない。

また本発明のリン酸は被塗物にエッチング効果を施すためのもので、縮合リン酸の1

超耐久性防食塗料組成物である。

本発明に用いる高分子エポキシポリオール樹脂はエポキシド基を有するポリオール樹脂であればよいが、分子量1000以上、OH価20以上のものが好ましい。分子量が1000未満、OH価20未満では架橋密度が小さく、じんろうな塗膜が得られないので好ましくない。

また前記高分子エポキシポリオール樹脂の含有量は、本発明の防食塗料組成物中固形分として5重量%以上が好ましい。含有量がこれに満たない場合は塗膜性能が充分に発揮できないので好ましくない。

かかる高分子エポキシポリオール樹脂としては例えばエピコート1009 (シェル社製商品名) PKHH (UCC社製商品名) などが挙げられる。

本発明に用いるポリイソシアネート樹脂は前記高分子エポキシポリオール樹脂の硬化剤であり、MDI (ジフェニルメタンジイソシアネート) HMDI (ヘキサメチレンジイソ

種または2種以上の併用が効果である。

使用量としては高分子エポキシポリオール樹脂量及び分子量と防錆顔料の量及び種類により多少異なるが、通常は0.5~30重量%用いるのが好ましい。

使用量が前記より多くなると耐水性が悪くなりまた少なすぎるとエッチング効果が低くそれに伴って防錆性能、付着力が低下するので好ましくない。

本発明に用いるカップリング剤は強固な付着力を付与するためのものであり、シランカップリング剤、チタンカップリング剤の1種、または2種以上の併用が可能である。

使用量としては本発明の防食塗料組成物中0.01~2.0重量%が好ましく、0.01重量%未満では付着力が低下し2重量%を超えたときは、付着力の向上は得られないので好ましくない。

本発明の防食塗料組成物は前記のような各成分からなるものであるが、製造に当たっては高分子エポキシポリオール樹脂、防錆顔料

及びカップリング剤からなる成分と、ポリイソシアネート樹脂（硬化剤）成分及びリン酸成分の3成分に分けて調製される。

そして塗装の際、その直前にこれら3成分を均一に混合分散して塗装に供される。

このようにして塗装された塗膜はウレタン結合をもつじんろうな塗膜が得られることにより上塗りにエポキシ樹脂塗料を用いてもその溶剤アシン等に侵されることがなくなるばかりでなく、リン酸によるエツチング効果が付与されることもあって、鉄は言うにおよばず亜鉛メッキ板等の非鉄金属に対する付着力、防錆力が向上し薄膜（20～30μ）で長期間の使用に耐えられるようになる。

〔実施例〕

(A液)	実施例1	実施例2	実施例3
PKHH (注1)	—	—	10.0
エポコート1009(注2)	10.0	10.0	—
シクロヘキサノン	30.0	30.0	30.0
M E K	20.0	20.0	20.0
ジシクロメート	3.0	0.5	3.0

- (A液) 各原料をボールミルに仕込み24時間混合分散したものをA液としたツブJIS-A法 30μ
- (B液) 各原料をバットに仕込み均一に攪はん混合した。(5分間)
- (C液) 各原料をバットに仕込み均一に攪はん混合した。(5分間)

塗装法

塗装前に上記ABC液を下記配合割合通り混合し、エアスプレーで膜厚が20μになるよう塗装した7日乾燥（室内）後供試

実施例1 A/B/C=100/10/7

実施例2 A/B/C=100/10/7

実施例3 A/B/C=100/10/12

試験法

イ) 供試塗料

実施例1

2

3

比較例1 —市販の長幅型ウレタンプライマー—

2 —市販の短幅型ウレタンプライマー—

黄鉛5G	3.0	3.0	3.0
カーボン	3.0	0.3	0.3
タタ	5.0	7.5	7.5
シクロヘキサノン	20.0	20.0	20.0
シリコンA187 (注3)	0.5	0.5	0.5
ヒドレ	8.2	8.2	8.2
	100	100	100

(B液)

正リン酸	10.0
アセトン	90.0

100.0

(C液) (硬化剤)

N75

スミジュール (注4) 67	
7ヒトン	33

100.0

(ただし数値は重量部である。)

作り方 (製造法)

ロ) 試験項目

素材：鉄、亜鉛メッキ鋼板、黒皮鋼板
ステンレス鋼板、アルミニウム
板 しんちゅう

(項目) ・塩水噴霧試験

・バクロ試験

・付着試験 (注5) (1次、2次)

・上塗り適合性 (付着) (注6)

試験結果 表 - 1

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2
塩 水 噴 霧 480H	鉄	◎	◎	◎	△	×
	Z nメッキ	◎	◎	◎	△	×
	黒皮	◎	◎	◎	○	×
	ステンレス	◎	◎	◎	○	○
	しんちゅう	◎	◎	◎	◎	△
2次 付ゴ 着バ ン 目	鉄	100/100	100/100	100/100	60/100	20/100
	Z nメッキ	100/100	100/100	100/100	60/100	5/100
	黒皮	100/100	100/100	100/100	70/100	15/100
	ステンレス	100/100	100/100	100/100	80/100	70/100
	しんちゅう	100/100	100/100	100/100	100/100	50/100
100 テスト 12ヶ 月	鉄	◎	◎	◎	△	×
	Z nメッキ	◎	◎	◎	△	×
	黒皮	◎	◎	◎	○	×
	ステンレス	◎	◎	◎	◎	△
	しんちゅう	◎	◎	◎	◎	△

◎:異常なし ○:点錆小 △:点錆大 ×:50%以上発錆

上塗適合性(素材:亜鉛メッキ鋼板の例)

表 - 2

上塗塗料	実施例 1		実施例 2		実施例 2		比較例 1		比較例 1	
	7日	12か月	7日	12か月	7日	12か月	7日	12か月	7日	12か月
シアナミドデラスト(注7)	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
SPマリンペイント(注8)	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
ラバー#100プライマー(注9)	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	80/100	30/100	100/100	35/100
ラバー#100上塗(注10)	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	80/100	100/100	90/100
NYポリンK中塗(注11)	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	60/100	40/100	70/100	30/100
NYポリンK上塗(注12)	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	60/100	70/100	50/100	50/100
ネオゴーセ #2300プライマ(注13)	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	30/100	80/100	0/100
ネオゴーセ #2300C(注14)	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	40/100	0/100	50/100	30/100

亜鉛メッキ以外の鉄、黒皮鋼板、アルミ板、
しんちゅう板についても同様の試験を行った
が結果は上表と全く同じ傾向であった。

(注1) 高分子 イポキシオール樹脂 (UCC社製商品名)

(注2) 高分子 イポキシオール樹脂 (シイ社製商品名)

(注3) シランカップリング剤 (イボキシラン)(UCC社製商品名)

(注4) ヘキサメチレンジイソシアネート (住友バイエルクレタソ社製商
品名)

(注5) 塩水噴霧後の
100目付着テスト (1辺が1mmのます目をカッター
ナイフで100回作りこみ、圧着後急激にはがす)

(注6) 100目付着テスト(封料塗装1日後、各上塗り塗
料を塗装しバクロ後の付着力を調べる)

(注7) シナイド鉛さび止剤 (JIS.K.5625.1種)

(注8) 合成樹脂調合剤 (JIS.K.5516.2種)

(注9) 塩化Al塗料 (下塗り) (各官公庁規格品)

(注10) 塩化Al系塗料 (")

(注11) イボキシ樹脂塗料 (")

(注12) 多官能樹脂塗料 (")

(注13) イボキシ樹脂塗料 (下塗り)(")

(注14) イボキシ樹脂塗料 (上塗り)(")

以上の試験結果から明らかなように本発明
の防食塗料組成物は各種素材に対してすぐれ
た付着性と防食性を示すと共に各種上塗り塗
料への適合性を示した。

〔発明の効果〕

本発明によればウレタン結合をもつじんろ
う塗膜が得られることにより上塗りにエポキ
シ樹脂塗料ばかりでなく各種の上塗り塗料が
使用可能となると共にリン酸により、従来の
ウォッシュプライマーよりはるかに優れた塗
料(塗膜)が得られ、従来から懸案であった
あらゆる金属素材に対し強固な付着性と防食
性を有する防食塗料組成物が得られる。

特許出願人 神東塗料株式会社